


SEALED EL ELEMENT SEALED BY USING BARRIER NATURE LAMINATING STRUCTURE OBJECT

Patent number: JP2002134271
Publication date: 2002-05-10
Inventor: ARAI KOJI; TSUZUKI ATSURO
Applicant: DAINIPPON PRINTING CO LTD
Classification:
- international: H05B33/04; H05B33/10; H05B33/14
- european:
Application number: JP20000330031 20001030
Priority number(s):

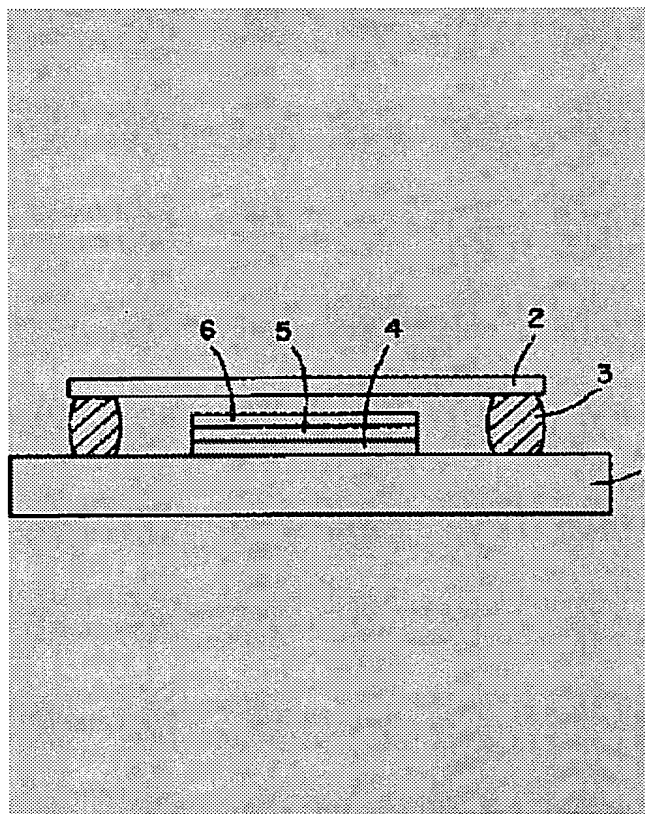
Also published as:

 JP2002134271 (A)

Abstract of JP2002134271

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sealed EL element having a barrier nature laminating structure object, which has preferably transparency, crookedness, heat resistance, and weather-proof, not only preventing penetration of steam, oxygen, or the like, which are the degradation factors of the EL element, and controlling the degradation of the EL element.

SOLUTION: The EL element consists of a 1st electrode, an EL layer formed on the 1st electrode, and a 2nd electrode formed on the EL layer, at least. The EL element is sealed using a barrier nature laminating structure object, which is constituted with two or more layer of barrier nature base material, which consist of a barrier cost layer and a barrier layer base, at least.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-134271
(P2002-134271A)

(43) 公開日 平成14年5月10日 (2002.5.10)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テ-コ-ト (参考)
H 0 5 B 33/04		H 0 5 B 33/04	3 K 0 0 7
33/10		33/10	
33/14		33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-330031(P2000-330031)

(22) 出願日 平成12年10月30日 (2000.10.30)

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 新井 浩 次

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 續木 淳 朗

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 100064285

弁理士 佐藤 一雄 (外3名)

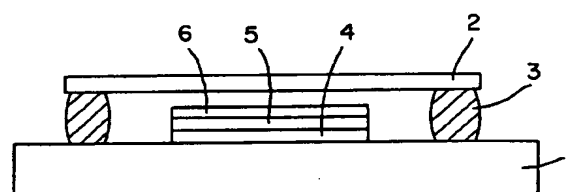
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バリア性積層構造体を用いて封止された封止EL素子

(57) 【要約】

【課題】 EL素子の劣化要因である水蒸気や酸素等の透過を防止しEL素子の劣化を抑制するだけでなく、好ましくは透明性、屈曲性、耐熱性、耐候性を有するバリア性積層構造体を有する封止EL素子を提供する。

【解決手段】 第1電極と、前記第1電極上に形成されたEL層と、前記EL層上に形成された第2電極から少なくともなるEL素子であって、前記EL素子を、バリアコート層およびバリア層ベースから少なくともなるバリア性基材を2層以上積層してなるバリア性積層構造体を用いて封止した封止EL素子。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】第 1 電極と、前記第 1 電極上に形成された E L 層と、前記 E L 層上に形成された第 2 電極から少なくともとなる E L 素子であって、

前記 E L 素子を、バリアコート層およびバリア層ベースから少なくともとなるバリア性基材を 2 層以上積層してなるバリア性積層構造体を用いて封止したことを特徴とする、封止 E L 素子。

【請求項 2】前記バリアコート層が、物理気相成長法、または化学気相成長法を用いて形成されてなる、請求項 1 に記載の封止 E L 素子。

【請求項 3】前記バリアコート層が、無機酸化物からなる層である、請求項 2 に記載の封止 E L 素子。

【請求項 4】前記バリア性積層構造体が、可視光領域における平均光線透過率 80% 以上を有する、請求項 1 に記載の封止 E L 素子。

【請求項 5】前記バリア層ベースが、耐熱性および耐候性を有するものである、請求項 1 に記載の封止 E L 素子。

【請求項 6】前記バリア性積層構造体が、バリア性基材同士を、ドライラミネーション法または押し出しコート法により積層したものである、請求項 1 に記載の封止 E L 素子。

【請求項 7】前記バリア性積層構造体が、バリア性基材同士を、光硬化性樹脂または熱硬化性樹脂を用いて積層したものである、請求項 1 に記載の封止 E L 素子。

【請求項 8】前記バリア性積層構造体が、バリア性基材同士を、低透湿性接着層により積層したものである、請求項 1 に記載の封止 E L 素子。

【請求項 9】前記バリア性積層構造体の前記バリア性基材の間に、不活性物質を封入してなる、請求項 1 に記載の封止 E L 素子。

【請求項 10】前記バリアコート層の厚みが 50 ~ 5000 Å である、請求項 1 に記載の封止 E L 素子。

【請求項 11】前記バリア層ベースの厚みが 1 ~ 5000 μm である、請求項 1 に記載の封止 E L 素子。

【請求項 12】前記バリア性積層構造体の前記バリア性基材の間に、捕水剤を封入してなる、請求項 1 に記載の封止 E L 素子。

【請求項 13】前記バリア性積層構造体の前記バリア性基材の間に、捕水剤を含む接着層を設けてなる、請求項 1 に記載の封止 E L 素子。

【請求項 14】前記バリア性ベースが、環状ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合体 (A S 樹脂)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、(A B S 樹脂)、ポリ塩化ビニル系樹脂、フッ素系樹脂、ポリ (メタ) アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレンテレフタレート (P E T)、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系

樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリアリーールフタレート系樹脂、シリコン系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アセタール系樹脂、セルロース系樹脂、これらの共重合体、およびこれらの混合樹脂から選ばれる材料からなる、請求項 1 に記載の封止 E L 素子。

【請求項 15】前記バリア性積層構造体が、酸素透過性または水透過性が異なる 2 種類以上のバリア性基材を積層したものである請求項 1 に記載の封止 E L 素子。

【請求項 16】前記 E L 素子が有機 E L 素子である、請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の封止 E L 素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸素や水分の透過を防ぐバリア層を用いて E L 素子を封止することにより E L 素子の劣化を防止する封止 E L 素子に関する。

【0002】

【従来の技術】E L 素子、特に有機物質を発光材料として用いた有機薄膜 E L 素子は、印加電圧が 10 V 弱であっても高輝度な発光が実現するなど発光効率が高く、単純な素子構造で発光が可能であり、ディスプレイへなどへの応用が期待されている。

【0003】このような E L 素子は、水蒸気や酸素等により劣化し、発光特性が低下するため、水蒸気や酸素の透過性の極めて低い層、すなわちバリア層による封止がしばしばなされる。しかしながら、E L 素子の使用状況によっては、このバリア層は変質、変形、破壊を受け、バリア性能が低下してしまう可能性がある。また特に E L 素子の駆動には発熱が伴い、さらに自動車内などの特定環境下では、太陽光線照射および高温雰囲気中に放置されることが予想できるので、バリア層に耐候性および耐熱性を付与することの要望が高まっている。また、E L 素子に透明性および屈曲性が求められる用途においては、屈曲性を備えたバリア層での封止が要求される。しかしながら、既存の屈曲性を備えたバリア層では、そのバリア性能が低く水蒸気や酸素が透過してしまうために十分なバリア効果を得ることはできなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の課題を解決した屈曲性を備えたバリア層を有する E L 素子を提供すること、すなわち、E L 素子の劣化要因である水蒸気や酸素等の透過が防止された屈曲性を備えたバリア層を有する E L 素子であって、好ましくは透明性、耐熱性、耐候性を有する E L 素子を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、酸素や水分を遮断する特定のバリア性基材を複数層積層してバリア性積層構造体 (このバリア性積層構造体は、屈曲性を有

するバリア層である)を形成することにより上記課題を解決できることを見出し本発明を完成させた。

【0006】したがって本発明のEL素子は、第1電極と、前記第1電極上に形成されたEL層と、前記EL層上に形成された第2電極から少なくともなるEL素子であって、前記EL素子を、バリアコート層およびバリア層ベースから少なくともなるバリア性基材を2層以上積層してなるバリア性積層構造体を用いて封止したことを特徴とするものである。

【0007】

【発明の実施の形態】バリア性積層構造体を有する封止EL素子の構造

図1は、本発明のバリア性積層構造体を有する封止EL素子の一例の断面図であり、図2はその上面図である。これらの図に示されたバリア性積層構造体を有する封止EL素子では、第1バリア層1(一般に基材と呼ばれる)上に、第2バリア層2(一般に保護層と呼ばれる)が封止層3によって接着され、この第1バリア層と、第2バリア層と封止層に囲まれた空間に、第1電極4と、前記第1電極上に形成されたEL層5と、前記EL層上に形成された第2電極6から少なくともなるEL素子が配置されている。なお、第1バリア層の周辺部分には、好ましくは取り出し電極を設けることができる。

【0008】バリア層

本明細書においては、バリア性のある層一般をバリア層と呼び、このバリア層のうち後述する特定のバリア性基材を積層した屈曲性のあるものをバリア性積層構造体と呼ぶ。また、本明細書においては、EL素子を2枚のバリア層で挟んで封止する場合には、EL素子の支持層を兼ねるものを第1バリア層または基材、支持層を兼ねないものを第2バリア層または保護層と呼ぶこともある。このうち、基材は、例えばバリア性のガラス基材やフィルム基材を用いることができ、保護層は、例えばバリア性のガラス、フィルム、ガラスにフィルムを貼り合わせたもの、フィルム同士を積層したものなどの組み合わせとすることができる。

【0009】本明細書においてバリア性を有するとは、水や酸素の透過性が極めて低いことであり、具体的には、水の透過性が 1×10^{-3} (gram \cdot m²/day \cdot atm)以下、酸素の透過性が 1×10^{-3} (gram \cdot m²/day \cdot atm)以下であることを意味する。

【0010】耐熱性を有するバリア層とは、好ましくは例えば実装駆動時の温度に耐える得る程度、例えばバリア層ベースのガラス転移温度または熔融温度が100℃以上であるバリア層をいう。また、耐候性を有するバリア層とは、実装駆動時に耐える得る程度であれば限定されないが、好ましくは例えばJIS C8917:1998の附属書5(規定)照射試験A-5に記載の耐候性の基準を満たすものが挙げられる。

【0011】(バリア性基材)本明細書におけるバリア性基材とは、水や酸素の透過性が前記バリア層ほど低くはないが、比較的低い層であり、具体的には、水の透過性が 1×10^{-1} (gram \cdot m²/day \cdot atm)以下、酸素の透過性が 1×10^{-1} (gram \cdot m²/day \cdot atm)以下である層を意味し、例えば厚み50~1000μmのフィルム状のものとして入手可能なものである。

【0012】バリア性基材は、バリアコート層とバリア層ベースとから少なくともなる。このようなバリア性基材としては、例えば、化学気相成長法により製造されたシリカ蒸着PET(ポリエチレンテレフタレート)と、物理気相成長法により製造されたシリカ蒸着PETが挙げられる。

【0013】バリア性基材を構成するバリアコート層としては、例えば上記のシリカ蒸着層のような無機酸化膜の他に例えばフッ素系化合物を化学気相成長法により成膜した層などが挙げられる。バリアコート層の厚みは厚膜にすると少しの曲げによってクラックが入るなど膜欠陥が生じるため、好ましくは50~5000Å、より好ましくは500~1000Åとする。

【0014】無機酸化物膜としては、典型的には金属の酸化物を蒸着した薄膜が挙げられる。例えば、ケイ素(Si)、アルミニウム(Al)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、カリウム(K)、スズ(Sn)、ナトリウム(Na)、ホウ素(B)、チタン(Ti)、鉛(Pb)、ジルコニウム(Zr)、イットリウム(Y)等の金属の酸化物の蒸着薄膜を使用することができる。好ましいものとしては、ケイ素(Si)、アルミニウム(Al)等の金属の酸化物の蒸着薄膜を挙げることができる。このような酸化物は、 MO_x (ただし、式中、Mは、金属元素を表し、Xの値は、金属元素によってそれぞれ範囲がことなる。)で表すことができ、Xの値の範囲としては、ケイ素(Si)は、0~2、アルミニウム(Al)は、0~1.5、マグネシウム(Mg)は、0~1、カルシウム(Ca)は、0~1、カリウム(K)は、0~0.5、スズ(Sn)は、0~2、ナトリウム(Na)は、0~0.5、ホウ素(B)は、0~1.5、チタン(Ti)は、0~2、鉛(Pb)は、0~1、ジルコニウム(Zr)は0~2、イットリウム(Y)は、0~1.5の範囲の値をとることができる。X=0の場合、完全な金属であり、透明ではないため使用に適しているとはいえない。また、Xの範囲の上限は、完全に酸化した値である。好ましくは、Mがケイ素またはアルミニウムであり、ケイ素(Si)ではXが、1.0~2.0、アルミニウム(Al)ではXが、0.5~1.5の範囲の値のものを使用することができる。本発明において、上記のような無機酸化物の薄膜の膜厚としては、使用する金属、または金属の酸化物の種類等によって異なるが、例えば、50~2000Å位、

好ましくは、100～1000Å位の範囲内で任意に選択して形成することが望ましい。また、本発明においては、無機酸化物の蒸着薄膜としては、無機酸化物の蒸着薄膜の1層だけでなく、2層あるいはそれ以上をを積層した積層体の状態でもよく、また、使用する金属、または金属の酸化物としては、1種または2種以上の混合物で使い、異種の材質で混合した無機酸化物の薄膜を構成することもできる。

【0015】また、上記無機酸化膜上にバリア性を著しく向上させる樹脂材料を積層してバリアコート層としてもよい。このような樹脂材料としては、例えばエチレンービニルアルコール共重合体をビヒクルの主成分とする樹脂組成物からなる層が挙げられる。エチレンービニルアルコール共重合体をビヒクルの主成分とする樹脂組成物からなる層の形成にあたっては、材料として例えば、エチレンービニルアルコール共重合体の1種ないしそれ以上をビヒクルの主成分とし、これに更に、必要ならば、例えば充填剤、安定剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の光安定化剤、分散剤、増粘剤、乾燥剤、滑剤、帯電防止剤、架橋剤、その他等の添加剤を任意に添加し、溶剤、希釈剤等で十分に混練してなる溶剤型、水性型、あるいは、エマルジョン型等からなる樹脂組成物を用いることができる。そして、この樹脂組成物を使用し、例えば、ロールコート法、グラビアロールコート法、キスロールコート法、スクイズロールコート法、リバースロールコート法、カーテンフローコート法、その他等のコーティングにより、コーティング量、例えば、0.1～10g/m²程度、好ましくは、0.5g～5g/m²（乾燥状態）程度になるようにコーティングし、次いで、加熱乾燥、さらにはエージング処理等を施すことにより形成することができる。この樹脂組成物としては、エチレンービニルアルコール共重合体等を溶解ないし混練し、さらにこれらを硬化させることから、アルコールー水系溶液等を使用して調製した樹脂組成物を使用することが好ましく、上記のアルコール成分としては、例えばn-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、t-ブタノール、エチルアルコール、メチルアルコール等を使用することができ、また上記のアルコールー水系溶液において、アルコールと水との配合割合は、例えばアルコール50～70重量部に対し水50～30重量部の割合で配合してアルコールー水系溶液を調製することが望ましい。また、エチレンービニルアルコール共重合体としては、例えば酢酸ビニルの含有率が約79～92重量%であるエチレンー酢酸ビニル共重合体を完全ケン化した、エチレン含有率25～50モル%のエチレンービニルアルコール共重合体を使用することができる。エチレンービニルアルコール共重合体は、高いガスバリア性を有し、さらに保香性、透明性等に優れている。エチレン含有率が、50モル%以上のものは、酸素ガスバリア性が急激に低下し、

また、透明性も悪くなり、また、25モル%以下のものは、その薄膜がもろくなり、また、高湿度下において酸素ガスバリア性が低下する。上記のコーティング膜は、無機酸化物薄膜との密着性に優れ、その両者の接着強度は極めて強く、その層間において剥離する等の現象は認められず、さらに本発明においては、無機酸化物薄膜と上記コーティング層との2層からなるバリア層を形成し、それにより、その酸素ガス、水蒸気ガス等に対するバリア性を更に向上させ、かつ透明性、耐熱性、耐熱水性、ラミネート適性、その他等にも優れ、極めて良好な積層構造体を製造し得る。

【0016】また、バリア性基材のバリア層ベースを構成する材料は、耐熱性および耐候性を有する材料がより好ましい。好ましい材料としては、具体的には、例えば、環状ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合体（AS樹脂）、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体、（ABS樹脂）、ポリ塩化ビニル系樹脂、フッ素系樹脂、ポリ（メタ）アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレンテレフタレート（PET）またはポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、各種のナイロン等のポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリアリアルファレート系樹脂、シリコン系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アセタール系樹脂、セルロース系樹脂、および上記列挙の前駆体を共重合してなる共重合体、さらには、上記列挙の混合系樹脂などが挙げられる。より好ましい材料としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレンとペルフルオロアルキルビニルエーテルとの共重合体からなるペルフルオロアルコキシ樹脂（PFA）、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレンとペルフルオロアルキルビニルエーテルとヘキサフルオロプロピレンの共重合体（EPE）、テトラフルオロエチレンとエチレンまたはプロピレンの共重合体（ETFE）、ポリクロロトリフルオロエチレン樹脂（PCTFE）、エチレンとクロロトリフルオロエチレンの共重合体（ECTFE）、フッ化ビニリデン系樹脂（PVDF）、またはフッ化ビニル系樹脂（PVF）等のフッ素系樹脂の1種ないしそれ以上からなるフッ素系樹脂が挙げられる。

【0017】バリア層ベースの厚みは、厚すぎると曲げに対する内壁と外壁との伸縮の違いが大きくなり、また、透光性が低下するため、好ましくは1～500μmより好ましくは50～100μmであることができる。

【0018】（バリア性積層構造体）本発明の封止EL素子においては、バリア性積層構造体がEL素子を封止するバリア層の少なくとも一部を構成する。具体的には、例えば2枚のシート状バリア層で挟んで封止する場

合の両面または片面さらに片面の一部をバリア性積層構造体で構成することができる。

【0019】本発明のバリア性積層構造体は、上記のようなバリア性基材が積層されているものであり、前記バリア層と同様な十分なバリア性を有する。バリア性基材の積層枚数は、2枚以上であれば限定されないが、好ましくは2～5枚、より好ましくは2～3枚とすると、十分な屈曲性、透明性を維持したままバリア性能を高めることができるので好ましい。また、このバリア性積層構造体は、酸素透過性または水透過性が異なる2種類以上のバリア性基材を積層したものであると、バリア性がより高まるので好ましい。さらに積層後のバリア性積層構造体の厚みは50～3000 μ mが好ましい。このように2枚以上重ね合わせることで、単にバリア層の厚みを厚くしても性能がほとんど向上しなかったものであっても、予想外の性能向上効果が得られる。

【0020】バリア基材間の積層方法ないし接着層の形成方法は特に限定されないが、例えば、ドライラミネーション法、押し出しコート法、超音波融着法、ラミネーション法、ダイコート法やグラビア印刷、オフセット印刷等の諸印刷法が挙げられる。

【0021】バリア性基材の積層にあたっては、バリア性基材を接着あるいは単に密着させることも、バリア性基材間に空間を設けることもできる。好ましくは、バリア性基材の間に空間を設けその空間に不活性物質を封入すると、十分な屈曲性、透明性を維持したままバリア性能を高めることができるので好ましい。このような不活性物質としては、例えばシリコンオイルおよびシランカップリング剤等から選ばれる液体、窒素およびアルゴン等から選ばれる気体が挙げられる。

【0022】また好ましくは、バリア性基材間に、捕水剤を封入することができ、あるいは捕水剤を含む接着層を設けることができる。捕水剤としては、化学的に水分を吸着するとともに吸湿しても固体状態を維持するものであればいずれも使用可能である。このような物質としては、例えばアルカリ金属、アルカリ土類金属、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、硫酸塩、金属ハロゲン化物、過塩素酸塩、有機物が挙げられる。捕水剤のうちアルカリ金属、アルカリ土類金属としては、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra等が挙げられる。また、捕水剤のうちアルカリ金属酸化物としては、酸化ナトリウム(Na₂O)、酸化カリウム(K₂O)が挙げられ、前記アルカリ土類金属酸化物としては、酸化カルシウム(CaO)、酸化バリウム(BaO)、酸化マグネシウム(MgO)が挙げられる。捕水剤のうち硫酸塩としては、硫酸リチウム(Li₂SO₄)、硫酸ナトリウム(Na₂SO₄)、硫酸カルシウム(CaSO₄)、硫酸マグネシウム(MgSO₄)、硫酸コバルト(CoSO₄)、硫酸ガリウム(Ga₂(SO₄)₃)、硫酸チタン(Ti

i(SO₄)₂)、硫酸ニッケル(NiSO₄)などが挙げられる。これらの硫酸塩は無水塩が好適に用いられる。捕水剤のうち金属ハロゲン化物としては、塩化カルシウム(CaCl₂)、塩化マグネシウム(MgCl₂)、塩化ストロンチウム(SrCl₂)、塩化イットリウム(YCl₃)、塩化銅(CuCl₂)、ふっ化セシウム(CsF)、ふっ化タンタル(TaF₅)、ふっ化ニオブ(NbF₅)、臭化カルシウム(CaBr₂)、臭化セリウム(CeBr₃)、臭化セレン(SeBr₄)、臭化バナジウム(VBr₂)、臭化マグネシウム(MgBr₂)、よう化バリウム(BaI₂)、よう化マグネシウム(MgI₂)などが挙げられる。これらの金属ハロゲン化物は無水塩が好適に用いられる。さらに捕水剤のうち過塩素酸塩としては、過塩素酸バリウム(Ba(ClO₄)₂)、過塩素酸マグネシウム(Mg(ClO₄)₂)が挙げられる。これらの過塩素酸塩も無水塩が好適に用いられる。

【0023】バリア性基材の接着層に用いることのできる材料としては、例えば、光硬化性樹脂または熱硬化性樹脂が挙げられる。好ましくは、水蒸気バリア性として30g/(m²・day・atm)以下である低透湿性接着剤が挙げられる。具体的には例えばアクリル系樹脂またはエポキシ系樹脂例えば、長瀬チバ株式会社製のXNR5515にスペーサーとしてPF120を1%添加したものが挙げられる。また、積層をドライラミネーション法によって行う場合には、接着剤には、例えば希釈溶剤に酢酸エチルを用い、主剤としてポリエステルポリオール、硬化剤にイソシアネート系の物質を必要量加えた、ウレタン系の接着剤を使用することができる。また、熔融樹脂押し出しコート法により積層する場合に

は、例えば低密度ポリエチレンを用いることができる。【0024】以下、上記のようなバリア性積層構造体の作成方法のうち、好ましい具体例として熔融樹脂押し出しコート法によりシリカ蒸着PETからなるバリア性基材を積層してバリア性積層構造体を作成する方法を説明するが、本発明の封止EL素子に用いるバリア性積層構造体を作成する方法としてはこの方法に限定されるものではない。

【0025】バリア性基材(蒸着PET)の積層は、好ましくは例えば最表層(第1層)のPETに接着剤をコーティングし乾燥フードにて乾燥後、第2層の蒸着PETの蒸着膜側と貼り合わせ、次いで巻き上げ用ロールに巻き上げることによって接着することができる。更に、最表層(第1層)のPETと第2層の蒸着PETを1枚貼り合わせた巻き取られたバリア性積層構造体の蒸着PET側に接着剤をコーティングし乾燥フードにて乾燥後、第3層の蒸着PETの蒸着膜側と貼り合わせ、巻き上げるといった操作を繰り返すことによりバリア性基材の多層積層を行うことができる。ここで、接着剤のコーティングは、好ましくは例えばグラビアコーティング等

のコーティング手法を用い固形分に換算して、 $2 \sim 5 \text{ g/m}^2$ 程度の接着剤をコーティングすることができる。溶融樹脂押し出しコート法により接着剤をコーティングする場合には、好ましくは例えば溶融された低密度ポリエチレンをTダイスにて押し出し、押し出し膜は $20 \sim 100 \mu$ 程度、押し出すことにより行うことができる。

【0026】なお、好ましくは、蒸着PETの蒸着面に、プライマー層を設けることができる。このプライマー層は、好ましくは例えば2液硬化型のポリウレタン系樹脂の初期縮合物に、エポキシ系のシランカップリング剤（8.0重量%）とブロッキング防止剤（1.0重量%）を添加して充分に混練してプライマー樹脂組成物を調製し、これをグラビアロールコート法により膜厚 0.5 g/m^2 （乾燥状態）になるようにコーティングして形成できる。また、好ましくは上記プライマー層の表面に、アンカーコート剤層を設けることができる。このアンカーコート剤層は、好ましくは例えば、2液硬化型のウレタン系アンカーコート剤を、グラビアロールコート法により、膜厚 0.1 g/m^2 （乾燥状態）になるようにコーティングすることにより形成できる。

【0027】このような方法により、バリア性基材を2枚重ねたバリア性積層構造体（PET/EC/（蒸着面）蒸着PET/EC/（蒸着面）蒸着PET）を製造すると、水蒸気バリア： $0.01 \text{ g} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{day}$ （温度 40°C 湿度90%測定時）、酸素バリア： $0.2 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day}$ （温度 23°C 湿度0%測定時）のバリア性積層構造体が製造できる。

【0028】バリア性積層構造体の構成は前記のようにバリア性基材を複数積層したものであれば特に限定されないが、具体的構成としては例えば以下のようなものが挙げられる。なお、DLは、ドライラミネーションの略称、ECは、溶融樹脂押し出しコートの略称である。

①PET/DL/（蒸着面）蒸着PET/DL/（蒸着面）蒸着PET

②PET/DL/（蒸着面）蒸着PET/DL/（蒸着面）蒸着PET/DL/（蒸着面）蒸着PET

③PET/DL/（蒸着面）蒸着PET/DL/（蒸着面）蒸着PET/DL/（蒸着面）蒸着PET/DL/（蒸着面）蒸着PET

④PET/DL/（蒸着面）蒸着PET/DL/（蒸着面）蒸着PET/DL/（蒸着面）蒸着PET/DL/（蒸着面）蒸着PET/DL/（蒸着面）蒸着PET

⑤PET/EC/（蒸着面）蒸着PET/EC/（蒸着面）蒸着PET

⑥PET/EC/（蒸着面）蒸着PET/EC/（蒸着面）蒸着PET/EC/（蒸着面）蒸着PET

⑦PET/EC/（蒸着面）蒸着PET/EC/（蒸着面）蒸着PET/EC/（蒸着面）蒸着PET/EC/（蒸着面）蒸着PET

⑧PET/EC/（蒸着面）蒸着PET/EC/（蒸着

面）蒸着PET/EC/（蒸着面）蒸着PET/EC/（蒸着面）蒸着PET/EC/（蒸着面）蒸着PET
⑨上記①～⑧を任意に重ね合わせまたは貼り合わせた構成

【0029】このバリア性積層構造体は、好ましくは可視光領域における平均光線透過率が80%以上であることができる。このような高透過率のバリア性積層構造体は、EL素子の光の取り出しをバリア性積層構造体側から行う場合に有利である。この透過率は例えば、バリア層ベース1枚の透過率が90%のものであっても少なくとも2枚積層可能な透過率でもある。

【0030】封止材料

EL素子のバリア層による封止は、封止部分から水や酸素が浸入しないような材料、すなわちバリア層のバリア性能を阻害しない材料を用いて行い、水の透過率が $30 \text{ gram} \cdot \text{m}^2 / \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下が使用可能である。このような封止材料としては、水や酸素の透過性の低い物質であれば限定されない。このような封止材料としては、具体的には例えば長瀬チバ株式会社製XNR5515にスペーサーとしてPF120を1%加えた樹脂を用い、バリア層外からバリア層内までに通過する接着部分の厚みが1mm以上あるものが挙げられる。また、普通材料は、乾燥N₂、雰囲気下で行われる。

【0031】バリア性積層構造体間あるいは、基材と保護層とを接着しEL素子を封止する材料としては、例えば前記バリア性基材の積層に用いる光硬化性樹脂または熱硬化性樹脂を挙げることができる。

【0032】EL素子

本発明においてバリア層によって封止されるEL素子は特に限定されず、第1電極と、前記第1電極上に形成されたEL層と、前記EL層上に形成された第2電極から少なくともなるEL素子であればよい。屈曲性を有するEL素子や透明性を有するEL素子、水や酸素による劣化が特に問題となる有機EL素子であれば、本発明の特徴をさらに有利に利用できる。

【0033】

【実施例】下記の塗布用溶液を調製した。

塗布液1（正孔注入層形成用）

ポリ3，4-エチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホネート水分散液（略称PEDOT/PSS、商品名 Baytron PTP AI 4083、バイエル社）を塗布液1とした。

【0034】塗布液2（EL層形成用）

ポリフルオレン誘導体1重量部をキシレン66.7重量部に溶解させたものを塗布液2とした。

【0035】塗布液2に用いたポリフルオレン誘導体は以下の方法で合成した。乾燥窒素気流下、フルオレン 5.0 g （ 30 mmol ）を乾燥テトラヒドロフランに溶解させ、 -78°C でこれに 1.6 M ノルマルブチルリチウムヘキサン溶液 2.2 ml （ 35 mmol ）を滴下

後、 -78°C で1時間攪拌した。続いてこれにノルマルヘキシルブロミド4.9 ml (35 mmol)を滴下し、 -78°C で1時間、さらに室温で1時間攪拌した。続いて同様に -78°C でこれに1.6 Mノルマルブチルリチウムヘキサン溶液22 ml (35 mmol)を滴下後、 -78°C で1時間攪拌した。続いてこれにノルマルヘキシルブロミド4.9 ml (35 mmol)を滴下し、 -78°C で1時間、さらに室温で1時間攪拌した。水冷下で水を滴下後、酢酸エチルで抽出し、硫酸マグネシウムで脱水乾燥後溶媒を留去した。これをヘキサンで再結晶することにより9.9-ジヘキシルフルオレン9.5 g (95%)を得た。

【0036】9.9-ジヘキシルフルオレン2.0 g (6.0 mmol)、塩化鉄(III)0.02 g (0.12 mmol)をクロロホルム9 mlに溶解させ、遮光下 0°C で攪拌したものにクロロホルム3 mlに溶解させた臭素1.2 gを滴下した。これを室温で18時間攪拌後、チオ硫酸ナトリウム水溶液で洗浄し、硫酸マグネシウムで脱水乾燥後溶媒を留去した。残存物をカラムクロマトグラフィー(溶離液:ヘキサン)で分離精製することにより、2.7-ジプロモ-9.9-ジヘキシルフルオレン2.4 g (92%)を得た。

【0037】乾燥窒素気流下、2.7-ジプロモ-9.9-ジヘキシルフルオレン2.0 g (4.0 mmol)を乾燥テトラヒドロフラン40 mlに溶解させ、水冷下でこれに1.6 Mノルマルブチルリチウムヘキサン溶液5.3 ml (8.4 mmol)を滴下後、 0°C で1時間攪拌した。続いてこれに2-イソプロポキシ-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボラン2.0 ml (10 mmol)を滴下し、 0°C で1時間、さらに室温で12時間攪拌した。水冷下で水を滴下後、ジエチルエーテルで抽出し、硫酸マグネシウムで脱水乾燥後溶媒を留去した。残存物をエタノールで洗浄後、エタノール/ヘキサン混合溶液で再結晶することにより2.7-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボラン-2-イル)-9.9-ジヘキシルフルオレン1.4 g (60%)を得た。

【0038】乾燥窒素気流下、2.7-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボラン-2-イル)-9.9-ジヘキシルフルオレン0.53 gと2.7-ジプロモ-9.9-ジヘキシルフルオレン0.45 g、テトラキス(トリスフェニルフォスフィン)パラジウム0.02 gを乾燥トルエン18 mlに溶解させ、これに2 M炭酸ナトリウム水溶液27 mlを加えた後、 100°C で48時間加熱攪拌した。冷却後これをメタノールに注ぎ、固形分を希薄塩酸水溶液で洗浄した後、アセトンで溶媒としてソックスレー還流器で溶解成分を除去し不溶部を分離した。これをクロロホルムに溶解させ、メタノールで再沈殿を行うことにより、目的とするポリフルオレン誘導体を得た。

【0039】封止用バリア性積層構造体1、2、3の作成

下記の封止用バリア性積層構造体を作製した。前記①に相当する、PET/DL/(蒸着面)蒸着PET/DL/(蒸着面)蒸着PET(DLは、ドライラミネーション)をバリア性積層構造体1とした。前記②に相当するPET/DL/(蒸着面)蒸着PET/DL/(蒸着面)蒸着PET/DL/(蒸着面)蒸着PETをバリア性積層構造体2とした。さらに前記③に相当するPET/DL/(蒸着面)蒸着PET/DL/(蒸着面)蒸着PET/DL/(蒸着面)蒸着PET/DL/(蒸着面)蒸着PETをバリア性積層構造体3とした。

【0040】EL素子の作成

中央に12 mm幅の帯状にパターンニングされたITOガラス基板に洗浄および表面処理を施し、その上に塗布液1をスピンコーターで塗布した。これをクリーンオーブン中 200°C で5分間加熱乾燥させることにより膜厚100 nmの薄膜を形成した。続いて、塗布液2をスピンコーターにより塗布し、100 nmの薄膜を形成した。最後にITOのパターンと直交するように上部電極として、LiF0.5 nm、アルミニウム150 nmをマスク蒸着した。ITO電極および上部Al電極をアドレス電極として駆動させることにより、緑色発光が得られた。

【0041】バリア性積層構造体を有する封止EL素子の作成

作製したEL素子を封止した。封止は乾燥窒素雰囲気で行い、バリア性積層構造体1、バリア性積層構造体2およびバリア性積層構造体3のいずれかを用いて、紫外線硬化樹脂(長瀬チバ株式会社製の商品名XNR5515にスペーサーとしてPF120を1%添加したもの)により行った。

【0042】劣化の評価

これらのEL素子を大気中に一定期間放置したときの素子の発光特性をEL素子に電圧を印加して測定した。発光特性はEL素子の輝度と相関を有するEL素子を流れる電流値を測定することにより評価した。

【0043】図3に、本実施例において作製日の電流値をI0としたときの相対電流値の経時変化のグラフを示す。バリア性基材2層構成のバリア性積層構造体1よりも、バリア性基材3層構成のバリア性積層構造体2が、さらにバリア性基材4層構成のバリア性積層構造体3がEL素子の劣化が少ないことが分かる。

【0044】

【発明の効果】本発明によって、EL素子の劣化要因である水蒸気や酸素等の透過を防止しEL素子の劣化を抑制するだけでなく、好ましくは透明性、屈曲性、耐熱性、耐候性を有するバリア性積層構造体を有する封止EL素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

13

【図 1】本発明のバリア性積層構造体を有する封止 E L 素子の一例の断面図である。

【図 2】本発明のバリア性積層構造体を有する封止 E L 素子の一例の上面図である。

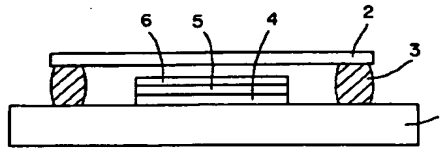
【図 3】本実施例における電流値の経時変化を示すグラフである。

【符号の説明】

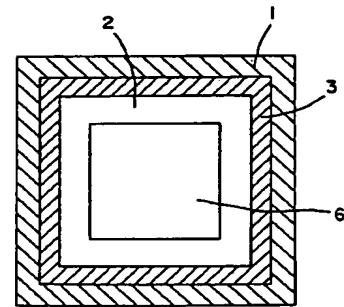
*

- * 1 第 1 バリア層
- 2 第 2 バリア層
- 3 封止層
- 4 第 1 電極
- 5 E L 層
- 6 第 2 電極

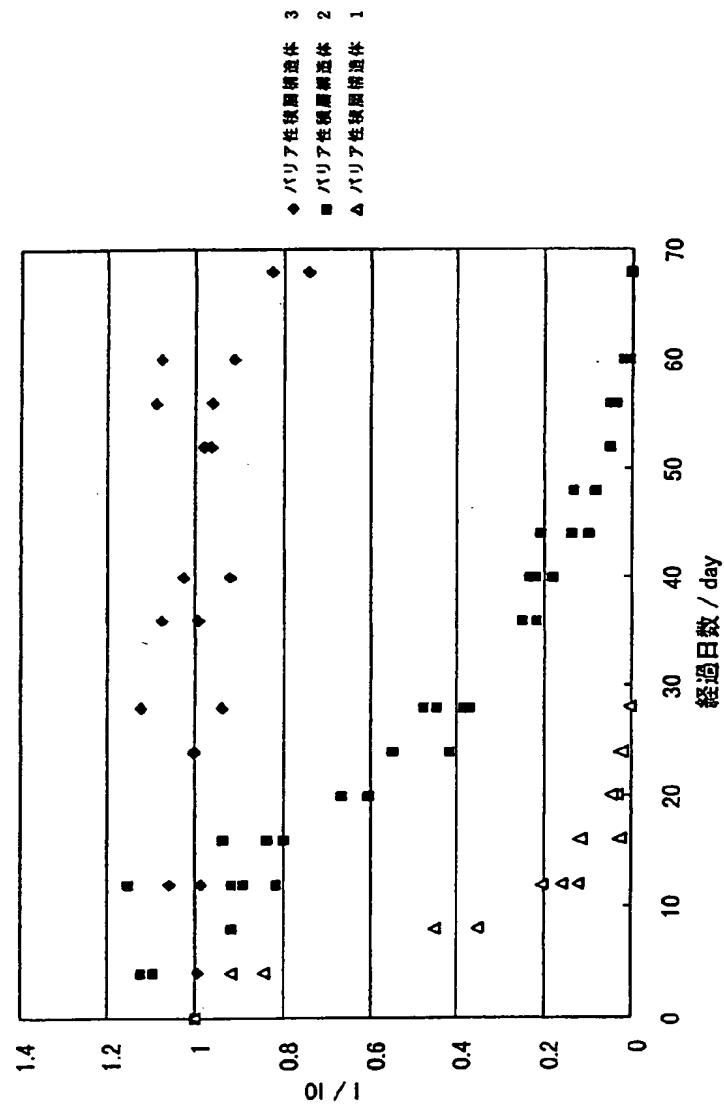
【図 1】



【図 2】



【図3】



フロントページの続き

Fターム(参考) 3K007 AB11 AB13 AB18 BA06 BA07
 BB01 BB03 BB04 BB05 CA01
 CA05 CA06 CB01 DA01 DB03
 EB00 FA02